



PatentWeb
Home



Edit
Search



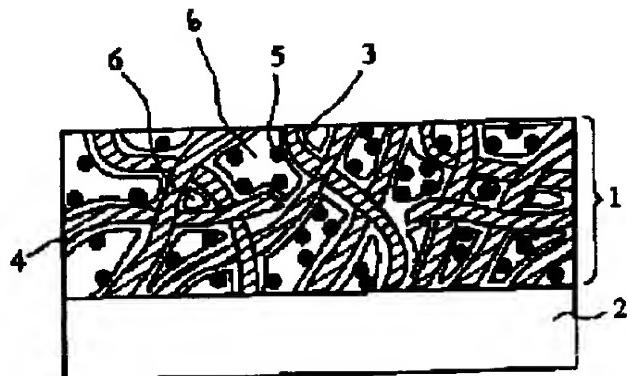
Return to
Patent List



Help

Includ in patent ord r

MicroPatent^(R) Worldwide PatSearch: Record 1 of 1



Family Lookup

JP07326363

ION CONDUCTIVITY IMPARTING ELECTRODE AND JOINTING MATERIAL FOR ELECTRODE AND ELECTROLYTE AND CELL USING THE ION CONDUCTIVITY IMPARTING ELECTRODE

SANYO ELECTRIC CO LTD

Inventor(s): NAKANISHI NAOYA ;KAWAMURA HIROYUKI ;KANEKO MINORU ;SAITO TOSHIHIKO
Application No. 06119167 , Filed 19940531 , Published 19951212

Abstract:

PURPOSE: To provide a highly functional electrode or jointing material for an electrode and a high molecular electrolytic film by covering the external surface of a porous electrode substrate and the internal surface thereof with high polymer for forming an ion exchange material layer and, then, attaching an electrode catalyst to the surface of the layer.

CONSTITUTION: Porous carbon paper made of carbon fiber 3 is used as an electrode substrate. The porous carbon paper is immersed in a Nafion solution and, then, vacuum dried, thereby forming an ion exchange material layer 4 made of ion exchange high polymer on the surface of the carbon fiber 3. Also, the porous carbon paper is structured to have narrow holes continuous from one side to the other thereof. In addition, a catalyst 5 is vacuum deposited on the carbon paper having the layer 4, thereby preparing an ion conductivity imparting electrode 1. In this case, the electrode substrate preferably has a porosity between 35 and 50%.

Int'l Class: H01M00486 C25B01103 H01M00488 H01M00802 H01M00810

MicroPatent Reference Number: 002291533

COPYRIGHT: (C) 1995 JPO



PatentWeb
Home



Edit
Search



Return to
Patent List



Help

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-326363

(43)公開日 平成7年(1995)12月12日

(51)Int.Cl.
H 01 M 4/86
C 25 B 11/03
H 01 M 4/88
8/02

識別記号 M
B
K
E 9444-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-119167

(22)出願日 平成6年(1994)5月31日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 中西 直哉

守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機
株式会社内

(72)発明者 河村 博行

守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機
株式会社内

(72)発明者 金子 実

守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機
株式会社内

(74)代理人 弁理士 中島 司朗

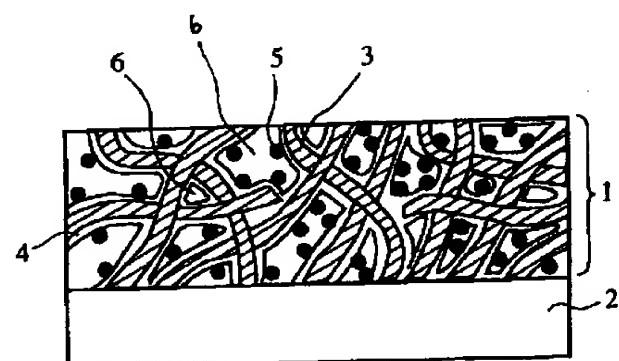
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 イオン導電性付与電極並びにそのような電極を用いた電極・電解質接合体及びセル

(57)【要約】

【目的】 本発明は、電極に添加された触媒の利用率を高め得る電極ミクロ構造を案出し、もって高性能な電極又は電極・高分子電解質膜接合体を提供しようとするものである。

【構成】 一方の面から他方の面に連続する細孔を有した導電性電極基材の外表面及び細孔表面をイオン交換性高分子で被覆し、更に、前記イオン交換性高分子の被覆層の表面に電極触媒を添着した構造の電極であることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一方の面から他方の面に連続する細孔を有する電極基材と、前記電極基材の外表面及び細孔内表面を被覆するイオン交換性高分子からなるイオン交換体層と、前記イオン交換体層の表面に添着された電極触媒と、を有するイオン導電性付与電極。

【請求項2】 前記電極基材は、電子導電性を有する繊維質材料又は電子導電性を有する多孔質材料を主構成材料として構成されたものであることを特徴とする前記請求項1記載のイオン導電性付与電極。

【請求項3】 前記電極基材は、35%～50%の気孔率を有するものであることを特徴とする請求項1又は請求項2記載のイオン導電性付与電極。

【請求項4】 前記電極触媒が、導電性物質に活性触媒金属粒子を担持させてなるものであることを特徴とする請求項1乃至3記載のイオン導電性付与電極。

【請求項5】 一方の面から他方の面に連続する細孔を有する電極基材と、前記電極基材の外表面及び細孔内表面を被覆するイオン交換性高分子からなるイオン交換体層と、前記イオン交換体層の表面に添着された電極触媒と、を有するイオン導電性付与電極と、

前記電極の片面に接合する高分子電解質膜と、からなる電極・高分子電解質接合体。

【請求項6】 一方の面から他方の面に連続する細孔を有する電極基材と、前記電極基材の外表面及び細孔内表面を被覆するイオン交換性高分子からなるイオン交換体層と、前記イオン交換体層の表面に添着された電極触媒とを有するイオン導電性付与電極が、高分子電解質膜を挟むように高分子電解質膜の両面に配置されてなるセル。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、電気化学反応を行う電極及び電極・高分子電解質接合体並びにセルに関し、詳しくは、燃料電池、酸素及び／又は水素発生装置、酸素または水素センサー等の各種電極反応に使用できる電極及び電極・高分子電解質接合体等に関するものである。

【0002】

【從来の技術】 従来より高分子電解質膜燃料電池用等の電極・高分子電解質膜接合体では、電極性能を高めることを目的として、電極にイオン交換体や活性触媒を添加する方法が採用されている。この方法を用いると、電極構造中に所謂三相界面が形成され電極反応面積が増加するので、発電能力の高い電極と成し得る。

【0003】 ところで、このような電極・高分子電解質膜接合体は、従来、次のような方法で作製されている。
①触媒機能と電子導電性を有する金属粒子、又はこのような金属粒子を担体に担持させたものを電極触媒とし、この電極触媒と、PTFE（ポリテトラフロロエチレン）、及びイオン交換体とを混合し、この混合物を高分

子電解質膜の表面に塗布或いは吹き付けた後、ホットプレスして電極と高分子電解質膜とを接合した電極・高分子電解質膜接合体を形成する方法。

【0004】 ②または、前記混合物を圧延ローラでシート化して電極を形成した後、このシートを高分子電解質膜と重ねてホットプレスして接合し、電極・高分子電解質膜接合体を形成する方法。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記方法で作製された従来の電極は、三相界面の形成に不可欠な電極触媒とイオン交換体の双方が配合されたものではあるが、これらの成分が電極中で充分に好適な状態となっていない。即ち、電極中で触媒粒子とイオン交換体がまんべんなく均一に混ざり合った構造になつていて、電極微細構造中には、イオン交換体と離れて存在する触媒粒子（孤立触媒粒子領域）や、コロニー的に他のイオン交換体領域と離れて存在するイオン交換体領域（不連続領域）が存在する。そして、孤立触媒粒子領域では触媒が全く電極反応に寄与していない、また不連続領域ではイオン導電バスが電解質膜にまで接続されていないため、実質的に電極反応に寄与していない。

【0006】 つまり、従来の電極では、触媒の利用率が悪いため、発電能力を充分高めることができない。特に電極反応物質として燃料ガスや酸化剤ガスを使用する高分子電解質燃料電池では、触媒が電極性能を高めるうえで重要な働きをしているので、触媒利用率の向上がこの種の電池の性能を高める上で重要な問題となっていた。

【0007】 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、電極に添加される触媒の利用率を高め得るような電極構造を案出し、もって高性能な電極又は電極・高分子電解質膜接合体を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の電極は、上記課題を解決するために、請求項1の発明は、一方の面から他方の面に連続する細孔を有する電極基材と、前記電極基材の外表面及び細孔内表面を被覆するイオン交換性高分子からなるイオン交換体層と、前記イオン交換体層の表面に添着された電極触媒と、を有するイオン導電性付与電極であることを特徴する。

【0009】 請求項2の発明では、請求項1記載のイオン導電性付与電極において、前記電極基材は、電子導電性を有する繊維質材料又は電子導電性を有する多孔質材料を主構成材料として構成されたものであることを特徴とする。請求項3の発明は、請求項1又は請求項2記載のイオン導電性付与電極において、前記電極基材は、35%～50%の気孔率を有するものであることを特徴とする。

【0010】 請求項4の発明では、請求項1乃至3記載の電極において、前記電極触媒が、導電性物質に活性触媒金属粒子を担持させてなるものであることを特徴とす

る。請求項5の発明は、一方の面から他方の面に連続する細孔を有する電極基材と、前記電極基材の外表面及び細孔内表面を被覆するイオン交換性高分子からなるイオン交換体層と、前記イオン交換体層の表面に添着された電極触媒と、を有するイオン導電性付与電極と、前記電極の片面に接合する高分子電解質膜と、からなる電極高分子電解質接合体であることを特徴とする。

【0011】請求項6の発明は、一方の面から他方の面に連続する細孔を有する電極基材と、前記電極基材の外表面及び細孔内表面を被覆するイオン交換性高分子からなるイオン交換体層と、前記イオン交換体層の表面に添着された電極触媒とを有するイオン導電性付与電極が、高分子電解質膜を挟むように高分子電解質膜の両面に配置されてなるセルであることを特徴とする。

【0012】

【作用】上記請求項1の発明の構成では、電極基材が一方の面から他方の面に連続する細孔を有するので、反応ガス等が容易に拡散し得る。また前記電極基材の外表面及び細孔内表面にはイオン交換体層が形成されているので、このイオン交換体層が所謂三相界面で生成されるイオンを確実に電解質に伝達し得る。更に、このようなイオン交換体層の表面に電極触媒が添着されているので、電極に添加した触媒の利用率が極めて高い。つまり、電極触媒が電極反応面積の拡大に有効に寄与する。以上により、請求項1の発明によれば、発電能力の高い電極とし得る。

【0013】上記請求項2の発明では、請求項1記載のイオン導電性付与電極において、電極基材として電子導電性を有する纖維質材料又は電子導電性を有する多孔質材料を用いた。このように導電性を有する電極基材であると、基材自体が電子導電性バスとして作用するので、電子導電性バスの切断に起因する電極性能の低下が生じない。更に導電性基材が纖維質又は多孔質の材料から構成されるものであると、反応ガス等の拡散が容易であるとともに、電極基材の全表面にイオン交換体層を形成し易いので、良好なイオン交換体層を有するものとできる。よって、発電能力に優れ且つ性能劣化の少ない電極とし得る。

【0014】更に、上記請求項3の発明では、請求項1乃至2記載のイオン導電性付与電極において、35～50%の気孔率を有する電極基材とした。このような気孔率を有する電極基材を用いると、その細孔内に電極触媒とイオン交換体層が混在する三相界面を確保できるとともに、電極抵抗が過大とならない好適な範囲に留めることができる。よって、バランスのよい高性能な電極とができる。

【0015】なお、気孔率が高いと、反応ガスの拡散が容易になるとともに、電極触媒とイオン交換体層の混在した領域を増加させることができるので、電極反応面積が拡大する。しかし、気孔率が高いと電極抵抗値が大き

くなる。よって気孔率は両者のバランスを考慮して規定する必要があるが、請求項3の発明によれば、適度な気孔率の電極基板を用いてあるので、全体として電極性能が高まる。

【0016】また請求項4の発明では、請求項1乃至3記載のイオン導電性付与電極において、電極触媒として金属触媒粒子を導電性担持体に担持させたものを用いた。このように導電性担持体に触媒粒子を担持させた状態で用いると、触媒粒子と電極基材との間の電子導電性が向上するので、触媒が電極反応に有効に寄与する。請求項5の発明では、請求項1記載のイオン導電性付与電極と同様な電極を、高分子電解質膜に接合して電極電解質膜接合体であると、イオン導電性付与電極が上記したような作用効果を奏するので、全体として高い電気化学反応能を持つ電極電解質膜接合体となる。よって、燃料電池用セルや酸素又は水素センサなどに使用可能な優れた電極電解質膜接合体部材とできる。

【0017】請求項6の発明では、上記請求項1の発明で説明した発電能力に優れるイオン導電性付与電極を、高分子電解質膜の両面に前記電解質膜を挟持するように配置してセルを構成した。このようなセルであると、高分子電解質膜の両面に配置されたイオン導電性付与電極が、陽極または陰極としてそれぞれ作用して前記優れた性能を発揮する。よって請求項6の発明によれば、高性能な燃料電池用セル、酸素及び水素発生装置またはセンサー等となし得る。

【0018】

【実施例】本発明の一実施例である電極高分子電解質膜接合体を例に本発明を具体的に説明する。

(実施例) 電極基材としてカーボン纖維からなる厚み0.1mm、大きさ5cm×5cmの方形の多孔質カーボンペーパー(気孔率:約50%)を用いた。前記多孔質カーボンペーパーを5w/v%のナフィオン溶液(アルドリッヂケミカル社)に浸漬した後、真空乾燥してカーボン纖維の表面に全重量に対し20wt%のパーカーフルオロカーボンスルフロン酸ポリマー被覆層を形成せしめた。以下、このようにイオン交換体で多孔質電極基材の表面(外表面及び多孔の内表面)を被覆した層をイオン交換体層という。この多孔質カーボンペーパーは、カーボン纖維から構成されているので、そのペーパーの一方の面から他方の面に連続する細孔が形成された構造をしている。

【0019】なお、前記5w/v%のナフィオン溶液は、パーカーフルオロカーボンスルフロン酸ポリマーを低級アルコール90:水10の混合溶液に溶解したものを用いた。上記イオン交換体層の形成されたカーボンペーパーに対し、触媒としての白金を真空蒸着法により0.5mg/cm²Ptとなるまで蒸着した。以下、このようにしてイオン交換体層に触媒を添着したものを、イオン

導電性付与電極という。

【0020】次いで、前記イオン導電性付与電極の一方の面に5%のナフィオン溶液を塗布し乾燥した電極を2つ用意し、それぞれ塗布面を高分子固体電解質膜(ナフィオン117;デュポン社)側にして重ね、30kg/cm²、125°Cでホットプレスして高分子電解質膜の両面に接合した。以下、これを本発明例電極電解質膜接合体Aとする。

【0021】ここで、以上のように構成した電極電解質膜接合体の構造を、図1に基づいて説明する。図1は本発明例電極・電解質膜接合体aの断面模式図であり、図符号の1はカーボンペーパーを電極基材とするイオン導電性付与電極であり、2は高分子電解質膜である。電極基材である前記カーボンペーパーは、カーボン繊維3が互いに絡み合うとともに、繊維と繊維の間には空隙6(細孔)が形成された基本構造をしている。そして、前記基本構造に加え、カーボン繊維3の表面にはナフィオンの被覆層(イオン交換体層4)が形成され、更にこのイオン交換体層4の表面に白金粒子(電極触媒5)が添着されたミクロ構造をしている。

【0022】〔比較例〕カーボンブラックを触媒の担体とし、この触媒担体に白金を20wt%担持させた触媒担持体を調製する。この触媒担持体と、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)と、前記5%ナフィオン溶液とを、PTFE含有量が20wt%、ナフィオン含有量が20wt%となるような比率で混合し、この混合物を圧延ローラで圧延べし、白金が0.5mg/cm²Ptとなるようにシート化する。前記シートと、電極基材であるカーボンペーパーとを重ね合わせ、30kg/cm²で加圧して、電極基材面にイオン導電体を重ね合わせた比較電極を作製した。

【0023】次いで前記比較電極の一方の面に前記5%ナフィオン溶液を塗布し乾燥したものを2つ用意し、それぞれ塗布面を高分子電解質膜(ナフィオン117)に向けて重ね、30kg/cm²、125°Cでホットプレスを行い高分子電解質膜の両面に接合した。このようにして作製したものを以下、比較例電極電解質膜接合体Xという。

〔実験1〕上記で作製した本発明例電極電解質膜接合体aをセルとし、他の公知の電池構成部材を用いて燃料電池を構成した。この電池を本発明適用電池A_{cell}とする。他方、上記比較例電極電解質膜接合体Xをセルとし、他は本発明適用電池A_{cell}と同様として比較電池X_{cell}を組み立てた。そして、これらの電池について、燃料ガスとしてH₂ガス、酸化剤ガスとしては空気を用いて動作させ、電池電圧と電流密度の関係を調べた。

【0024】その結果を図2に示す。図2から明らかのように、本発明適用電池A_{cell}は、何れの電池電圧においても、比較電池X_{cell}に比べ電流密度が高かった。そして、この種の電池が効率良く使用できる電池電圧70

0mVで両者を比較すると、電流密度は、比較電池Xが260mA/cm²であるのに対し、本発明適用電池A_{cell}は500mA/cm²であり、本発明適用電池は比較電池の約2倍の高い電流密度を示した。

【0025】本発明適用電池A_{cell}と比較電池X_{cell}とは、電極を除き他の構成部材が共通することから、上記実験結果は次のように解析できる。即ち、本発明に係るイオン導電性付与電極では、複雑に交錯したカーボン繊維の表面にイオン交換体層が形成されているので、このイオン交換体層により形成されるイオン導電バスが途中で完全に途切れることがない。そして、このような良好な導電バスが形成されたイオン交換体層の表面に電極触媒が添着してあるので、白金触媒は必然的にイオン交換体と接触しているともに、白金触媒上で解離して生成した水素イオンは途切ることのないイオン導電バスを通じて電解質に伝達される。更に、途切ることのないイオン導電バスを通じて、空気を流通している電極側の白金触媒上に伝達される。

【0026】つまり、本発明にかかるイオン導電性付与電極では、孤立して存在する触媒粒子が存在せず、またイオン導電バスが途中で切断されていないので、添加された触媒の利用率が極めて高い。よって、有効な電極反応面積が増大する。また、本発明にかかるイオン導電性付与電極は、電子導電性の多孔質電極基材(カーボンペーパー)の細孔壁面に形成されており、この細孔は燃料ガス等を通過させるとともに、基材そのものが電子を導電するゆえ、電極反応がスムーズに進行する。このような理由によって、本発明適用電池A_{cell}では電極性能が顕著に高まったものと考えられる。実質的に触媒がその効果を發揮し得ないという現象が生じない。

【0027】これに対し、比較電池X_{cell}は、イオン交換体と触媒粒子その他の材料を単に混合して作製した前記比較例電極Xを使用している。この比較例電極Xの電極はイオン導電バスが良好に形成されていないとともに、電極中に触媒粒子とイオン導電体が接触し合い且つ電解質膜に繋がっている領域(連続領域)、触媒粒子とイオン導電体が接触し合っているものの、電解質膜と間接的に繋がっていない領域(不連続領域とする)、及び触媒粒子がイオン導電体と接触していない領域(孤立触媒領域という)、の3つの領域が形成されている。何故なら、電極作製に際し、電極成分を充分に混合した場合であっても、乾燥しシート化する過程において、イオン交換体同士がある程度凝集するが、この際イオン交換体と触媒粒子とが分離し、また電極中にコロニー状にイオン交換体領域が形成されるため不連続なものとなる。このことを図4に模式的に示す。図4中、触媒粒子10が孤立して存在する孤立触媒領域12では、イオン導電体が存在しないために触媒粒子は全く電極反応に寄与しない。また触媒粒子10の周囲にはイオン交換体が存在するものの、触媒イオン交換体が電極中で孤立し他の触

媒イオン交換体や電解質膜と不連となった不連続領域13は、イオンが電解質膜に伝達できないために実質的に電極反応に寄与し得ない。よって、実質的に電極反応に寄与し得るのは電解質膜に接触している連続領域14のみとなる。つまり、比較例電極は本発明電極に比べ、触媒の利用率が低い。そのため電極全体としての発電能力が低くないので、比較電池X_{cell}では本発明適用電池A_{cell}に比べ電池特性が悪いものと考えられる。

【0028】以上の結果から、本発明によれば電極性能が顕著に改善できることが確認できた。

【実験2】実験2では、電極基材の条件を明らかにするため、電極基材として気孔率の異なる複数の厚さ0.1mmのカーボンペーパーを用い、この基材に実施例と同様な方法で20wt%のイオン交換体層を形成するとともに白金触媒を0.5mg/cm²の割合で添着した各種電極を作製し、各電極基材の気孔率%（細孔）と、電気抵抗（μΩ・cm）、及び電極反応面積（m²-Pt/cm²-電極）との相関関係を調べた。

【0029】なお、気孔率は水銀圧入法で測定し、電極反応面積は電極の単位面積に存在する白金触媒の面積とした。実験結果を図3に示す。図3から、気孔率と電極の電気抵抗との関係は、図の実線で表されるように、気孔率（%）が大きくなるに従いほぼ直線的に抵抗値が大きくなり、一方、気孔率（%）と電極反応面積との関係は、気孔率%が40～80%の範囲で電極反応面積が最大となった。

【0030】この結果から、気孔率が40～80%の多孔質電極基材を使用するのが良いことが判った。しかし、気孔率を大きくすると、それに伴い電極の構造体としての強度が低下するとともに、電気抵抗が大きくなる。よって、電気抵抗、電極反応面積、電極強度を本発明者らの従前の経験に照らして総合的に判断すると、気孔率が35%～50%程度がより好ましいと判断できる。

（その他の事項）

①上記実施例においては、電極基材としてカーボン繊維からなる多孔性カーボンペーパーを用いたが、本発明で使用できる電極基材はこれに限定されるものではない。即ち、本発明では、一方の面から他方の面に連続する細孔（気孔）を有する材料が電極基材として使用でき、このようなものとして繊維質材料、多孔質材料がある。繊維質材料としては、例えば前記カーボンや金属、導電性高分子樹脂、などを繊維状としたものからなるクロスやフェルトが挙げられる。多孔質材料としては、上記と同様な物質からなる基板を多孔質にしたものがあり、具体的には多孔質カーボンプレート、発泡金属プレート、エキスパンデッドメタル、金属粒子を焼結した多孔質焼結金属体などが挙げられる。なお、本発明では、非導電性の

基板に導電性物質をコートして電子導電性を付与した電極基板を使用することもできるが、好ましくはそれ自体が導電性を有する材料を電極基板とするのがよい。

【0031】②上記実施例では、イオン交換体層に対し白金を真空蒸着により添着する方法を用いたが、カーボンブラック等の電子導電性の物質を担体とし、このような担体に白金を担持させたもの塗布または浸漬等の方法でイオン交換体層に添着してもよい。このように触媒を電子導電性担体に担持されると、触媒と電極基材との電子導電性を向上させることができる点で好ましい。なお、本発明において、白金以外の触媒を用いることができるのは勿論である。

【0032】③電極基材に形成されるイオン交換体層は、電極基材の気孔を確保でき、且つ基材に連続したイオン交換体層が形成できる程度に形成するのが好ましい。このようにイオン交換体層は、例えば、上記実施例において、ナフィオン溶液の濃度を低下すれば、被覆層が薄く形成でき、またナフィオン溶液への浸漬・乾燥の操作を繰り返すことにより層厚を増加させることができる。

【0033】

【発明の効果】以上説明した如く、多孔質の電極基材の外表面及び多孔の内表面をイオン交換能力のある高分子で被覆し、連続したイオン交換体層を形成した後、その表面に電極触媒を添着する構成の本発明にかかるイオン導電性付与電極では、従来電極に比べ触媒利用率が顕著に改善され、電極に添加した触媒が電極反応に有効に寄与するので、発電能力に優れた電極となすことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる電極・電解質膜接合体の断面模式図である。

【図2】本発明にかかる電極・電解質膜接合体を用いて構成した燃料電池A_{cell}と比較例の電極電解質膜接合体を用いて構成した比較電池X_{cell}についての、電池特性を示すグラフである。

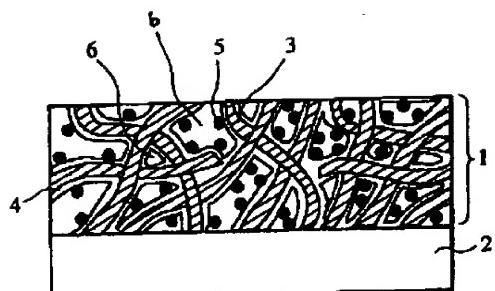
【図3】電極の気孔率と電気抵抗値との関係（実線）、及び電極の気孔率と電極反応面積との関係（破線）を示すグラフである。

【図4】比較例電極（従来電極）のミクロ構造を示す断面模式図である。

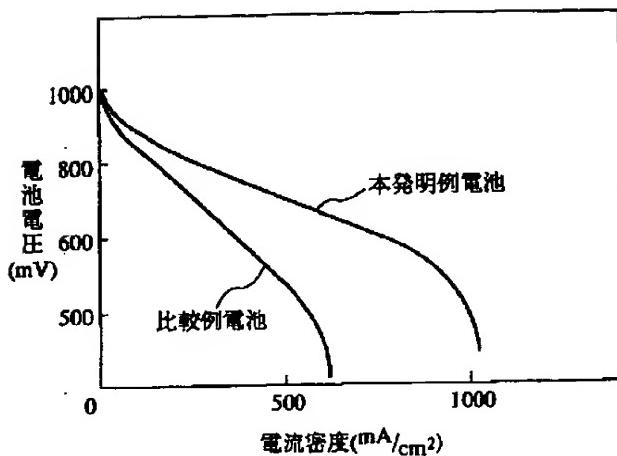
【符号の説明】

- 1 電極
- 2 高分子電解質膜
- 3 カーボン繊維
- 4 イオン交換体層
- 5 白金触媒
- 6 気孔

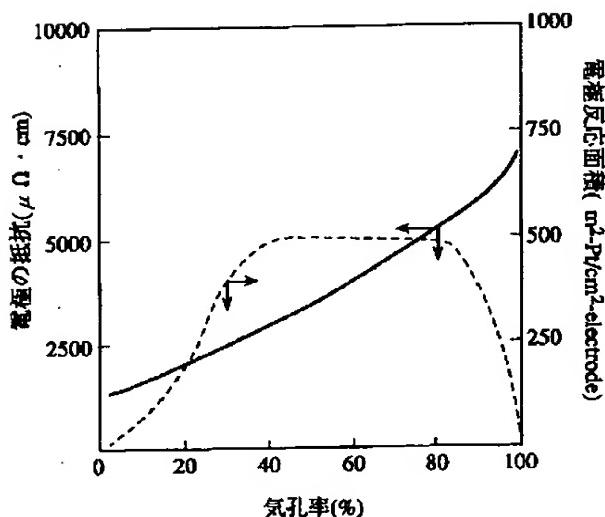
【図1】



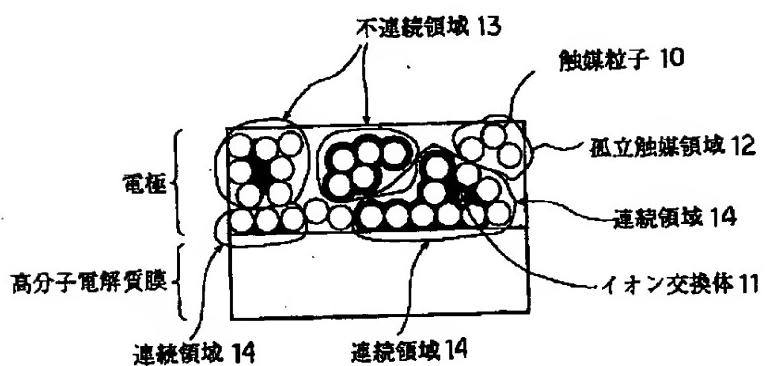
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.6 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
H 01 M 8/10 9444-4K

(72)発明者 斎藤 俊彦
守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機
株式会社内